

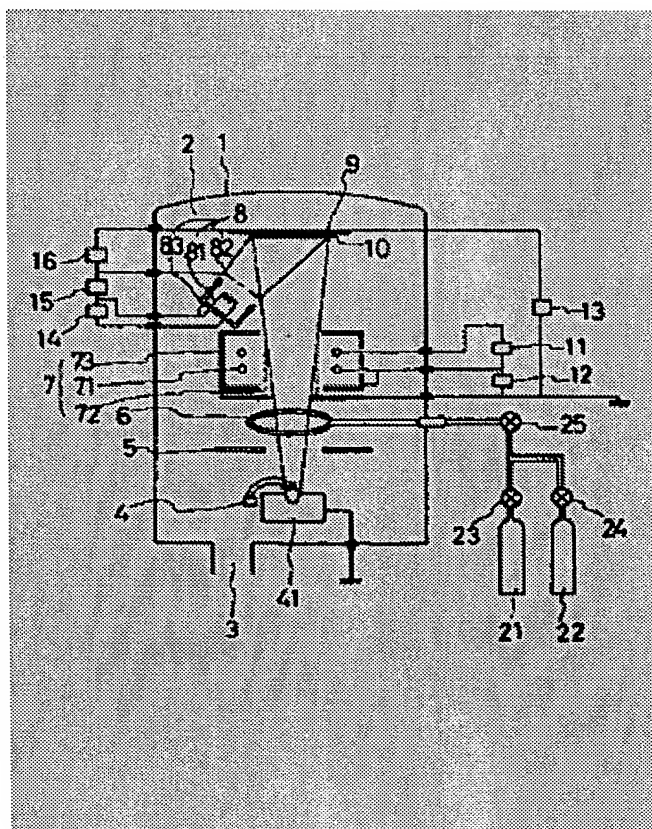
MANUFACTURE OF THIN FILM SEMICONDUCTOR

Patent number: JP59096720
Publication date: 1984-06-04
Inventor: MIYAMOTO KAZUAKI; others: 01
Applicant: SEKISUI KAGAKU KOGYO KK
Classification:
- international: H01L21/203; G03G5/08; H01L31/08
- european:
Application number: JP19820207378 19821125
Priority number(s):

Abstract of JP59096720

PURPOSE: To obtain the amorphous silicon thin film of high photoconductivity, high dark resistivity and high growing speed by a method wherein the gas ion, formed by colliding an accelerated electron against the mixed gas of hydrogen and ammonia and a silicon monoatom, is collided against an electrode substrate.

CONSTITUTION: A vacuum chamber 2 is brought into the high degree of vacuum state higher than 1×10^{-5} Torr, and the mixed gas of hydrogen and ammonia is introduced from a gas introducing tube 6 in such a manner that partial pressure will be in the range from 8×10^{-4} Torr to 1×10^{-5} Torr. Then, said mixed gas is ionized by performing an ionization and a dissociation by having the silicon atomlike particles, which are vaporized in a crucible 1 by an electron beam evaporation source 4, to come into collision with the introduced mixed gas using the high speed electron sent from the first electron generator 7. On the gas ion and the silicon ion, high energy is given by applying a negative DC high voltage to a substrate holder 9 using a power source 13, and the energy is made incident on the surface of an electrode substrate 19. Also, on the particle group in an uncharged state, an amorphous silicon film is formed by operating the second electron generator 8 with which an electron beam is irradiated on the film surface of the substrate for the purpose of increasing the reactivity of silicon and hydrogen, nitrogen and the like.



Data supplied from the **esp@cenet** database - Patent Abstracts of Japan

BEST AVAILABLE COPY

⑬ 日本国特許庁 (JP)
⑭ 公開特許公報 (A)

⑮ 特許出願公開

昭59—96720

⑯ Int. Cl.³
H 01 L 21/203
G 03 G 5/08
H 01 L 31/08

識別記号

庁内整理番号
7739—5F
7447—2H
7021—5F

⑰ 公開 昭和59年(1984)6月4日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑱ 薄膜半導体の製造方法

⑲ 特 願 昭57—207378

⑳ 出 願 昭57(1982)11月25日

㉑ 発 明 者 宮本和明
尼崎市南塚口町2丁目1番2—
905号

㉒ 発 明 者 上坂外志夫

京都府乙訓郡大山崎町円明寺島
居前8番1号

㉓ 出 願 人 積水化学工業株式会社
大阪市北区西天満2丁目4番4
号

明 細 書

1. 発明の名称

薄膜半導体の製造方法

2. 特許請求の範囲

- 1) 10^{-8} トー儿以下の高真空中に排気された真空容器内に 8×10^{-4} トー儿から 1×10^{-2} トー儿的範囲の分圧を有するように水素とアンモニアの混合ガスを導入し、該導入されたガスと、シリコンを加熱蒸発することにより得られるシリコン単原子とに加速電子を衝突させて電離若しくは解離し、かくして生成したガスイオン及びシリコンイオンに電界効果により高エネルギーを付与させて電極基板に射突させると同時に、該電極板表面に到達したシリコン原子及び電極基板表面に到達したシリコン及び電極基板表面近傍のガス分子並びに解離原子とに、別途の電子線発生装置より引き出された加速電子を衝突させることにより活性化を施して、非晶質シリコンから成る薄膜を形成することを特徴とする薄膜半導

体の製造方法。

- 2) アンモニアガスと水素ガスの分圧の割合が、アンモニアガス 1.0 に対し 0.0 / ないし 1.0 であることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の薄膜半導体の製造方法。
3) 電子線発生装置より引き出された加速電子の電極基板到達時のエネルギーが 5 乃至 1000 eV の範囲であることを特徴とする特許請求の範囲第1項もしくは第2項に記載の薄膜半導体の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は非晶質シリコンからなる薄膜半導体の製造方法に関する。

水素を含む非晶質シリコン膜は高い光導電性、優れた耐熱性、高い表面硬度を有し、優れた電子写真用感光体として期待されている。しかし、通常の方法で作られた膜は暗抵抗率が $10^{10} \Omega \text{cm}$ と低く Carlsberg 法による電荷潜像の形成には不適當であつた。そこで高い光導電性を損うことなく暗抵抗率を増加させるためにいくつかの方法が提

〔比較例〕

具体例と同様の条件で、電子発生装置(8)からの電子を基板(4)の膜表面に照射せずシリコン薄膜を形成させたとすると、

暗抵抗率 : $8 \times 10^8 \Omega \text{cm}$

光照射下での抵抗率 : $4 \times 10^8 \Omega \text{cm}$

であり、特性的に劣るものであつた。

本発明の薄膜半導体の製造方法は、上述の通りであり、高真空の条件下でシリコンイオン及び特定のガスイオンに高エネルギーを付与させて電極基板上に射突させ、更に基板上の膜表面に電子を照射させて非荷電状態で膜表面に到達したSi原子、及び特定のガス分子、解離したガス原子をイオン化若しくは高エネルギー状態に励起し、シリコンとガス成分原子との反応性を高めることにより、従来の高真空下イオンプレーティングプロセスでは、低水素濃度(高々10%)の非晶質シリコン膜しか得られなかつた欠点を解消し、また、新たに水素とアンモニアの混合ガスを使用することで、Siを高速度蒸発させる条件下でも高い水素及

び窒素濃度を有する非晶質シリコン膜を得ることが容易なるものである。また、このようにして得られた膜は、高濃度水素、窒素の効果により従来一般に得られた膜よりも、はるかに高い暗抵抗(約 $10^{12} \Omega \text{cm}$ 以上)、高光導率度($10^{10} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 以上)が得られ、特に電子写真用感光体として優れた特性が得られる。加えて、高真空下でのイオンプレーティングであることから、従来のグロー放電法での製膜に比べて、不純物の混入も少なく、条件の制御性も優れており、また、本製造方法の連続化、大面積化も容易である。

4. 図面の簡単な説明

図は本発明方法を実施する一例としての装置の構成図である。

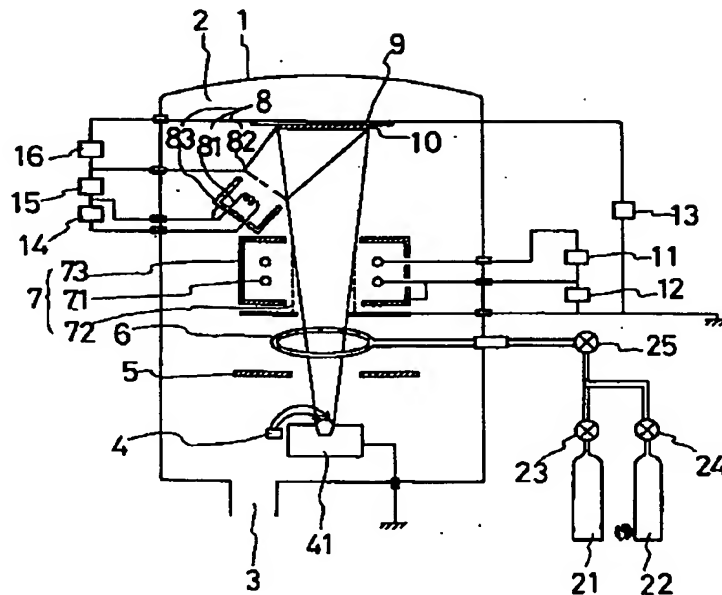
(1) … 真空容器

(4) … 電極基板

(8) … 別途の電子線発生装置(第二電子発生装置)

特許出願人 榎本化学工業株式会社

代表者 藤沼 基利



⑫ Int. Cl.⁴

C 23 C 14/32

識別記号

庁内整理番号

8520-4K

⑬ 公開 昭和63年(1988)3月23日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 薄膜形成法

⑮ 特 願 昭61-210073

⑯ 出 願 昭61(1986)9月5日

⑰ 発 明 者 小 出 博 士 愛知県名古屋市中村区栄生町14-9

⑱ 出 願 人 中日産業株式会社 愛知県名古屋市中川区福船町1-1-7

明 細 書

1 発明の名称

薄膜形成法

2 特許請求の範囲

真空中において、蒸気化した薄膜材料の少なくとも一部をイオン化し、電気伝導の良い基体の近くに電極を配置して、前記基体と前記電極との間に電圧を印加し、前記基体と前記電極間の空間に、前記少なくとも一部がイオン化した薄膜材料蒸気の少なくとも一部を導入して、前記基体上に薄膜材料の薄膜を形成させることを特徴とする薄膜形成法。

3 発明の詳細な説明

〔発明の技術分野〕

この発明は、基体とその近くに配置された電極とに電圧を印加し、これらの間の空間に少なくとも一部がイオン化した薄膜材料蒸気を導入して前記基体上に薄膜を形成する薄膜形成法に関するものである。

〔従来技術〕

従来、この種の方法として1964年に発表されたイオンプレーティング法、1975年に発表されたクラスターイオンビーム法などがあり、これらは薄膜を形成させようとする材料を蒸発させイオン化し、蒸発源と基体との間に高電圧を印加することによりイオン化した蒸気の粒子を加速して運動エネルギーを与え、基体に衝突させ、形成された膜の基体への強い付着強度を得ようとするものである。また、これらの方法によって形成された膜は、イオン化しない薄膜形成法によって形成された膜に比べて結晶性が良いことが知られており、これはイオンに与えられた大きな運動エネルギーのためだと言われている。

ところが、例えばこれらの方法において第2図に示すように、イオン化された薄膜材料蒸気の粒子(1)が、基体(4)上の薄膜の成長ステップ(2)(3)に誘起された電荷の引力によって基体(4)に向かって点線上を飛来してきたとする。そして基体(4)に粒子(1)が充分近づくと、粒子(1)は成

長ステップ(2)の方が(3)よりも近いので、成長ステップ(2)の引力が支配的となり、その軌道を変えて成長ステップ(2)へと向かう。しかし、高電圧によって粒子(1)は加速されて高速のため、成長ステップ(2)へは到達できず、基体上のある点(5)に衝突する。この後、与えられていた運動エネルギーによって、粒子(1)が成長ステップ(2)まで移動できれば良いが、移動できないと、基体上のある点(5)、またはある点(5)と成長ステップ(2)の間で止まってしまう。そのため、それが成長の核となってしまう、ここからも薄膜の成長が始まる。このため形成された薄膜は、多数の微細な結晶が集まってできた多結晶となってしまう、結晶性が良いといっても単結晶の薄膜ではない。なおここで言う薄膜材料の粒子(1)とは、イオンプレーティング法では薄膜材料の原子、分子、あるいは数個の原子が集まった微小原子集団であり、クラスターイオンビーム法では薄膜材料の数個以下の原子がゆるく結合した塊状原子集団(クラスター)を指すものである。

次に動作を薄膜材料が例えばシリコンであるとして説明する。第1図において電子ビーム蒸発源(8)にシリコン(9)を入れ、真空排気装置(7)を作動させて真空槽(6)内を真空にする。そして、電子ビーム(10)によってシリコン(9)を直接加熱して蒸発させる。こうして蒸発源から蒸発した薄膜材料蒸気は基体(4)へと向かうが、途中でイオン化用電子放出フィラメント(15)から、グリッド(16)によって熱電子が放出され電子シャワー(14)となり、これによって薄膜材料蒸気の少なくとも一部をイオン化する。イオン化された薄膜材料の粒子(1)は次にプラスの電圧が印加してある電極(17)によって減速され、薄膜材料蒸気が透過可能のようにグリッドになっている電極(17)を通過して、電極(17)と基体(4)の間の空間に導入される。そして、基体(4)と薄膜材料の電気伝導が良ければ、基体(4)と電極(17)の間に印加された電圧によって基体(4)上の薄膜の成長ステップに電荷が誘起され、この電荷の引力によって粒子(1)は成長ステップへと向かい、イオン化されていない薄

膜材料蒸気と共に基体(4)に衝突して、基体(4)上に薄膜を形成する。

〔発明の目的〕

この発明は、イオン化している薄膜材料粒子の基体到達時における速度を遅くして、成長ステップに到達しやすくすることにより、より結晶性の良い薄膜を形成することができる薄膜形成法を提供することを目的とする。

〔発明の実施例〕

以下、この発明の実施例を図について説明する。

第1図は、この発明方法の一実施例による薄膜形成装置を模式的に示す概念図である。図において、(17)は基体(4)の近くに配置された電極である。(18)(19)は基体(4)と電極(17)に電圧を印加して、基体(4)上に電荷を誘起するための可変直流電源である。

膜材料蒸気と共に基体(4)に衝突して、基体(4)上に薄膜を形成する。

このような構成で動作させれば、基体(4)上の成長ステップに電荷を誘起するために基体(4)と電極(17)との間に印加する電圧は、イオンプレーティング法などと同じ程度の電界強度で良いとすれば、かなり低くなる。イオンプレーティング法では蒸発源と基体との間に普通、数kVの電圧が印加される。いま、これらの間隔が50cm、電圧が3kVとすると、電界強度は60V/cmとなる。仮に、基体(4)と電極(17)の間隔が1cmだとすると、電界強度を同じにするためにこの間に印加する電圧は僅か60Vとなる。つまり、薄膜材料の粒子(1)が陽イオンにイオン化された場合、それを減速するために電極(17)にもレプラス5Vを印加するならば、基体(4)にはマイナス55Vを印加すれば良いことになる。このためイオン化された薄膜材料の粒子(1)は基体(4)と電極(17)との間の低い電圧によって加速されるだけなので、その速度は遅く、成長ステップに到達できる粒子(1)の数は増

えて薄膜の成長の速さは減るので、従来と比べて、より結晶性が良く単結晶に近い薄膜を形成することができる。もし従来の方法で、基体到達時における薄膜材料の粒子の速度を遅くしようとする、加速電圧を低くしなければならない。しかし、そうすると成長ステップには充分な電荷が誘起されず、そのため粒子は成長ステップに到達できなくなり、その結果ますます薄膜の結晶性は悪くなってしまふ。

なお、上記実施例では基体(4)と電極(17)との間の電界強度はイオンブレーティング法と同じ程度としたが、それよりも強くしても、弱くしても良いし、その間隔も説明したものより広くても狭くても良い。

また、すべての粒子(1)が成長ステップに直接到達できるわけではないので、ヒーター(20)によって基体(4)を加熱して、粒子(1)が基体(4)上を成長ステップまで移動しやすくしても良い。そして基体の加熱方法は第1図では抵抗加熱としたが、誘導加熱、赤外線加熱、電子ビーム加熱、レーザー

加熱、イオンビーム加熱であっても良く、これらの併用であっても良い。

薄膜材料はシリコンとして説明したが、ゲルマニウムなどのその他の半導体、アルミニウム、金、白金などの金属、また加熱することにより電気伝導が良くなるので、酸化シリコン、窒化シリコンなどの絶縁物でも良い。そしてガリウムヒ素などの化合物半導体や合金でも良く、その場合それぞれの元素専用の蒸発源を設けても良い。また、薄膜に不純物をドーブするために、それ専用の蒸発源を別に設置しても良い。基体の材質についても電気伝導の良い金属、半導体は勿論、融点近くまで加熱すれば電気伝導が良くなるので、酸化シリコン、酸化アルミニウム、窒化シリコン、炭化チタン、ホウ化シリコンなどの絶縁物でも可能である。

蒸発源は電子ビーム加熱としたが、抵抗加熱、誘導加熱、レーザー加熱、イオンビーム加熱であっても良く、これらの併用でも良い。

薄膜材料蒸気のイオン化は電子シャワーによっ

て行なったが、RF放電、直流放電、交流放電、アーク放電、グロー放電でも良く、これらの併用であっても良い。また、薄膜材料蒸気の少なくとも一部をイオン化するとしたが、可能ならば全部イオン化しても良い。さらに薄膜材料を蒸発させる電子ビームとイオン化する電子シャワーにそれぞれ専用のフィラメントを使用した、これを同一のものとし、ひとつの電子ビームで蒸発とイオン化をしても良い。

イオン化された薄膜材料の粒子(1)を偏向するために電界や磁界を使ったり、これを収束するために静電レンズ磁気レンズを使っても良いし、それらによって少なくとも一部がイオン化している薄膜材料蒸気の一部であるイオン化された粒子だけを基体と電極の間に導入しても良い。また、それらを質量分析器とすれば、結晶性が良いだけではなく高純度の薄膜を形成することができる。

電極(17)はグリッドとしたが、薄膜材料蒸気が通過可能であればスリット、格子、多孔性の板でも良い。そして電極(17)はプラス電位としたが、

接地電位でも、粒子(1)を加速するために、電極(18)の極性を変えてマイナス電位としても良く、その場合電極(19)の陽極を接地にではなく、電極(17)に直接結線しても良い。また、電極(17)の影響によって薄膜の厚さが不均一になるのを防ぐために、電極または基体を移動しながら薄膜を形成しても良い。

さらに上記実施例では、薄膜材料蒸気は原子状になっていると思われるが、これは分子状、数個の原子が集まった微小原子集団、あるいは数千個以下の原子がお互いにゆるく結合した塊状原子集団(クラスター)であっても良い。

なお、第1図では蒸発源(8)側を接地電位としたが、基体(4)側を接地電位としても良い。

また、前記説明は陽イオン化する場合についてのべたが、陰イオン化した場合についても電圧の極性が変わるだけで本質的に変わりはない。さらに基体を板状のものとして説明したが、ここで言う基体とは、それだけではなく平面的または立体的に複雑な形状をしたものを含み、そしてそのよ

第 1 図

うなものに薄膜を形成する場合は、電極(17)も基体に合わせて複雑な形状にしても良い。

(発明の効果)

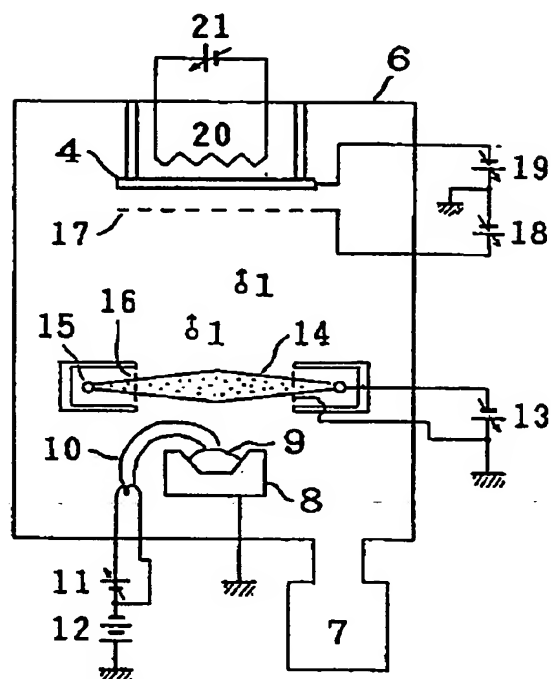
以上述べたように、この発明方法によると基体の近くに電極を配置することにより、低電圧で基体上の薄膜の成長ステップに電荷が誘起され、なおかつ低電圧のためにイオン化された薄膜材料粒子の基体到達時の速度が遅くなるので、形成された薄膜の結晶性がより良くなると共に、イオン加速用の高電圧源が不要となる効果がある。

4 図面の簡単な説明

第1図はこの発明方法の一実施例による薄膜形成装置を模式的に示す概念図、第2図は従来の薄膜形成法の基体付近を模式的に示す概念図である。

(1) …イオン化した薄膜材料の粒子、(2)(3)…薄膜の成長ステップ、(4)…基体、(17)…電極、(8)…電子ビーム発光源、(9)…薄膜材料、(11)(12)(13)(18)(19)(21)…電源。

特許出願人 中日産業株式会社



第 2 図

